# UEBER

# NITRO- UND AMIDO-DERIVATE

DES

# CHINOLIN'S.

---

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

**THEODOR KRAMER**

AUS BUDAPEST.

---

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1885.

# UEBER

# NITRO- UND AMIDO-DERIVATE

DES

# CHINOLIN'S.

---

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

**THEODOR KRAMER**

AUS BUDAPEST.

---

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0100

SEINEN THEUERN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Das Chinolin, 1842 von Gerhardt entdeckt, bildet, seitdem man seinen innern Zusammenhang mit der so wichtigen Alkaloidgruppe — namentlich durch die Arbeiten von Claus, Wischnegradsky und Königs — kennen gelernt und auch einige seiner Derivate als zur Farbstoffbildung geeignet erkannt hat, ein bevorzugtes Arbeitsgebiet der Chemiker. Bis vor Kurzem war allerdings seine Gewinnung aus Steinkohlentheer, Cinchonin, Acroleïnanilin, Hydrocarbostyril etc. eine ziemlich umständliche und kostspielige, als uns endlich Skraup,[1]) angeregt durch Gräbe's[2]) Arbeiten über Alizarinblau, eine elegante Synthese des Chinolins an die Hand gab, die ein intensives Studium dieser Base ermöglichte. Nun wurden binnen kurzer Zeit zahlreiche Derivate und Homologe des Chinolins entweder aus diesem selbst oder aus substituirten Anilinen mittelst der Skraup'schen Synthese dargestellt.

Im hiesigen Laboratorium wurden unter Herrn Prof. Claus[3]) eine Reihe von neuen Additionsproducten des Chinolins mit Halogenalkylen dargestellt, aus denen man durch Sylberoxyd und Kalilauge eine neue Classe von Basen[4]) gewann, deren Constitution allerdings noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist.

---

[1]) Berl. Ber. XII. 2086; M. f. Chem. II. 593.

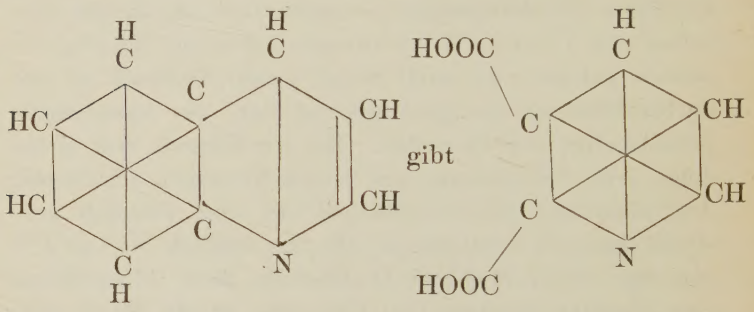
[2]) Berl. Ber. XII. 1416; Ann. d. Chem. u. Pharm. 201, 333.

[3]) Berl. Ber. XIII. 2045. Berl. Ber. XVI. 1277.
Himmelmann, Inaug.-Diss., Freiburg.
Tosse, Inaug.-Diss., Freiburg.

[4]) Berl. Ber. XVI. 1277.

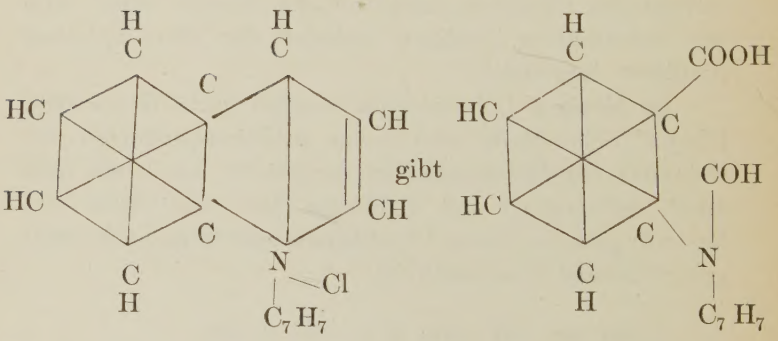
Ebenso fanden Claus und Glyckherr,[1]) dass bei der Oxydation dieser Additionsprodukte mit übermangansauerem Kali nicht wie beim Chinolin die Bindungen der Kohlenstoffatome im Benzolring unter Bildung von Pyridindicarbonsäure gelöst werden, sondern die Spaltung hier im Pyridinring unter Bildung von alkylirten Formylamidobenzoësäuren vor sich geht, wie es folgende Schemata veranschaulichen.

I.




Chinolin. Pyridindicarbonsäure.

II.




Chinolinbenzylchlorid. Formylbenzylamidobenzoësäure.

[1]) Berl. Ber. XVI. 1283.
Glyckherr, Inaug.-Diss., Freiburg 1883.

Um nun diese interessante Reaction weiter zu verfolgen, wollte ich auf Anregung des Herrn Prof. Claus Halogenalkyladditionsprodukte von substituirten Chinolinen, in erster Reihe vom o-Nitrochinolin gewinnen und diese dann ebenfalls der Oxydation unterwerfen, um eventuell ähnliche Nitroamidobenzoësäuren zu erhalten. Doch fand ich sehr bald, dass das o-Nitrochinolin Halogenalkyle nicht zu addiren vermag. Offenbar ist der acidificirende Einfluss der Nitrogruppe in der Orthostellung zum Stickstoffatom so gross, dass das Chinolin seine basischen Eigenschaften ziemlich eingebüsst hat, wie ich dies übrigens später durch andere Versuche zu bestätigen Gelegenheit hatte.

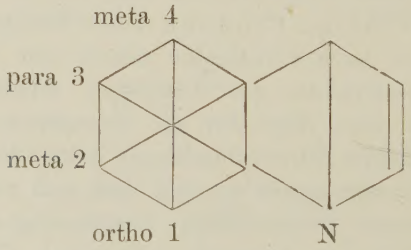
Während ich nun hier ein negatives Resultat erhielt und eben im Begriffe war, die erwähnte Oxydationsregel bei Halogenalkyladditionsprodukten der Amidochinoline zu prüfen, beobachtete ich bei der Nitrirung des Chinolins, welche ich nach den Angaben von Königs[1]) mit einigen Modificationen wiederholte, dass das o-Nitrochinolin nicht das einzige Produkt dieser Reaktion ist, sondern dass je nach Umständen ausser ihm noch einige andere Nitroderivate des Chinolins erhalten werden können. Da nun diese für die aromatische Reihe so charakteristischen Nitroverbindungen beim Chinolin so gut wie gar nicht untersucht worden sind, und von den nach unsern heutigen theoretischen Anschauungen über das Chinolin möglichen, ungemein zahlreichen Nitroderivaten bisher nur drei bekannt waren, verlegte ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus den Schwerpunkt meiner Arbeit auf das nähere Studium dieser Körper.

---

[1]) Berl. Ber. XII. 448.

Von den Nitrochinolinen sind bis heute bekannt: das o-Nitrochinolin, welches von Königs[1]) aus lepidinhaltigem Chinolin mit einem Gemenge von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure gewonnen, aber auch auf dem Wege der Synthese von La Coste[2]) dargestellt worden ist, und, ebenfalls von La Coste mit Hülfe der Skraup'schen Synthese aus den entsprechenden Nitranilinen dargestellt, das p-Nitrochinolin[2]) und das m-Dinitrochinolin.[3])

Da in der Nomenclatur der Chinolinderivate eine ziemliche Verwirrung herrscht, indem die Substituenten des Benzol- und Pyridinringes von jedem Chemiker anders bezeichnet werden, möchte ich durch folgendes Schema die Bezeichnung andeuten, die ich im Verlaufe dieser Arbeit immer beibehalten habe: bemerke aber hier gleich, dass ich nur mit Substituenten im Benzolringe zu thun hatte.

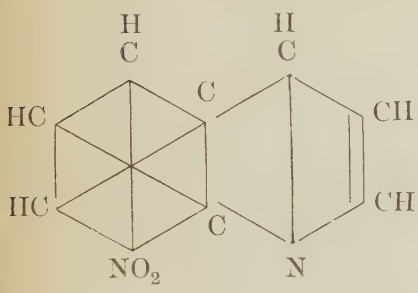



Nach demselben ist 1 die ortho-, 2 die meta-, 3 die para- und 4 die zweite meta-Stellung des Substituenten im Benzolring gegenüber dem Stickstoff im Pyridinring.

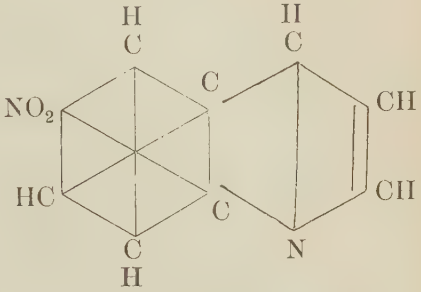
---

[1]) Berl. Ber. XII. 443.
[2]) Berl. Ber. XVI. 669.
[3]) Berl. Ber. XV. 569.

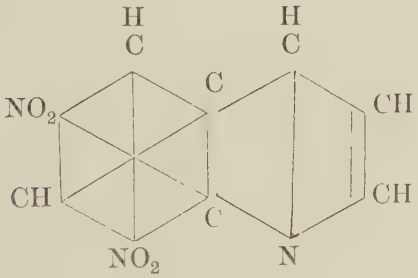
Für die bekannten Nitrochinoline ergeben sich daher folgende Formeln:




o-Nitrochinolin.




p-Nitrochinolin.




m-Dinitrochinolin (aus m-Dinitranilin).

# Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Chinolin bei mässiger Temperatur.

Das Chinolin ist ein sehr beständiger Körper; conc. Salpetersäure wie auch rauchende wirken in der Kälte nicht darauf ein, ebenso lässt conc. Schwefelsäure dasselbe in der Kälte unverändert; erst beim Erhitzen wird es von diesen Reagentien angegriffen. Weidel[1]) war der erste, der aus Cinchonin gewonnenes Chinolin mit kochender rauchender Salpetersäure längere Zeit behandelte und dabei eine krystallisirte Verbindung bekam, die er aber nicht weiter untersuchte. Später wiederholte dies Lubavin[2]), ging jedoch auf den dabei erhaltenen amorphen Körper auch nicht näher ein. Erst Königs, im Besitze einer grössern Menge Chinolin, bekam, indem er es mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure bei Wasserbad-Temperatur behandelte, eine schön krystallisirte Verbindung, die aber keinen constanten Schmelzpunkt hatte und deren Analyse zwischen einem Nitrochinolin und einem Nitrolepidin lag. Merkwürdiger Weise konnte er dabei keinen andern Körper isoliren.

Zu meinen Nitrirungsversuchen verwandte ich anfangs Steinkohlentheer-Chinolin von verschiedenen Fabriken; dasselbe lieferte jedoch immer sehr unreine Produkte,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 173. 76.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 155. 312.

deren Reinigung eine so kostspielige und umständliche ist, dass ich es alsbald mit synthetischem Chinolin vertauschte. Ich führte nun mit demselben die verschiedensten Nitrirungsversuche aus und erhielt dabei ausser dem o-Nitrochinolin je nach Umständen **noch drei neue** Nitroderivate, nämlich ein Mononitro- und zwei Dinitrochinoline, die gewöhnlich gleichzeitig auftreten, deren Erkennung und Trennung daher anfangs mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden war.

Wendet man ein Gemisch von 120 Gr. rauchender Salpetersäure und 150 Gr. englischer Schwefelsäure an und lässt 30 Gr. Chinolin, in con. Salpetersäure gelöst, unter Abkühlung langsam zutropfen und erhitzt dann auf dem Wasserbad 12—15 Stunden lang, so dass die Temperatur 80° C. nicht übersteigt, so erhält man namentlich zwei Mononitro- und ein Dinitro-Chinolin.

Die Trennung dieser Körper geschieht folgendermassen: Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches giesst man ein gleiches Volumen Wasser hinzu und versetzt es nun vorsichtig mit einer frisch bereiteten concentrirten Natronlauge: es fällt dann in noch stark saurer Lösung, in der aber die Schwefelsäure beinahe vollständig abgestumpft ist, ein lockerer, voluminöser, schwach hellgelb gefärbter Niederschlag aus, zu dem sich nach einiger Zeit beim Erkalten der heissgewordenen Lösung ein körnig krystallinischer, oft nadelförmiger Körper gesellt. Diese ganze Ausscheidung enthält kein o-Nitrochinolin. Dieses, welches als leicht lösliches salpetersaures Salz in Lösung ist, wird erst abgeschieden, wenn das stark salpetersaure Filtrat mit Natronlauge übersättigt wird.

Die oben erwähnte erste Ausscheidung lässt sich einfach durch Behandeln mit Wasser in zwei verschiedene Körper zerlegen, von denen der in Wasser unlösliche ein **Dinitrochinolin** mit dem Schmelzpunkt 182—183° C. — ich bezeichne ihn als α Dinitrochinolin — ist,

während die in Wasser leicht lösliche Verbindung das salpetersaure Salz eines neuen Mononitrochinolins, dessen Schmelzpunkt bei 172° C. liegt, darstellt. Wie spätere Versuche zeigten, ist es ein Metanitrochinolin.

Bei Einhaltung der beschriebenen Versuchsbedingungen bildet sich in Hauptmenge o-Nitrochinolin, über 50% des angewandten Chinolins, dann in zweiter Reihe in ziemlicher, übrigens wechselnder Menge die Meta-Verbindung (circa 20%), während das α Dinitrochinolin bei dieser niedrigen Temperatur nur in geringer Quantität (circa 8—10% des angewandten Chinolins) auftritt.

Noch ist zu bemerken, dass dies letztere Produkt schon am Anfang der Reaction, währenddem noch eine grosse Menge des Chinolins unverändert geblieben, sich bildet; es scheint also, dass das entstandene o-Nitrochinolin vom Säuregemisch gleich weiter nitrirt wird, oder aber dass das Chinolin theilweise sofort in das Dinitroprodukt übergeht.

Sollte sich beim Fällen des Reactionsgemisches mit Natronlauge noch etwas unverändertes Chinolin, welches störend wirkt, ausscheiden, so kann man es einfach durch Destilliren mit Wasserdampf entfernen, während die Nitrochinoline dabei gar nicht übergehen.

## o-Nitrochinolin.

$C_9 H_6 N NO_2$

Das o-Nitrochinolin wird nach der oben beschriebenen Weise gleich vollständig rein erhalten, so dass es nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol sofort den constanten Schmelzpunkt von 89° C. besitzt. Es krystallisirt aus Weingeist und Benzol in schönen glänzenden, aber etwas gefärbten, zolllangen Nadeln, aus

Wasser in feinen seideglänzenden farblosen Nädelchen. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und verdünnten Säuren leicht, in Petroleumäther gar nicht, in heissem Wasser nur schwer löslich.

Nach den Untersuchungen von Bedall und Fischer[1]) muss in diesem Nitrochinolin die Nitrogruppe im Benzolkern des Chinolins in ortho-Stellung stehen; denn das durch Reduction erhaltene Amidochinolin ist identisch mit der Verbindung, welche durch Einwirkung von Chlorzinkamoniak auf αOxychinolin entsteht, und diesem letztern kommt, der Synthese aus Orthoamidophenol zur Folge, unzweifelhaft die Orthostellung zu.

Wie schon erwähnt, hatte ich ursprünglich die Darstellung des o-Nitrochinolins wesentlich in der Absicht unternommen, um Halogenalkyladditiosprodukte desselben darzustellen. Während nun aus dem synthetisch dargestellten p-Nitrochinolin, wie es schon La Coste angegeben, und auch aus dem neu dargestellten Metanitrochinolin solche Additionsprodukte erhalten werden, ist dieses bemerkenswerther Weise für das o-Nitrochinolin **nicht der Fall**; wenigstens ist es mir **unter keinen Umständen**, auch nicht mit Jodmethyl, das sich doch sonst am leichtesten addirt, gelungen, ein solches Derivat zu erhalten. Ausser mit Jodmethyl versuchte ich es noch mit Bromäthyl und Benzylchlorid, erst in gut verschlossenen Flaschen auf dem Wasserbad, und dann in zugeschmolzenen Röhren im Schiessofen unter Erhitzen auf 150° C.; doch dabei wurde das Chinolin nicht im mindesten angegriffen, und ich bekam es unverändert wieder zurück. Ich habe nun in Folge dessen das o-Nitrochinolin etwas genauer in Beziehung auf sein Vermögen, Salze zu bilden, untersucht, und bin dabei zu dem Resultate gelangt, dass dasselbe von verdünnten Säuren zwar leicht aufgenommen wird, dass aber beim Eindampfen, ja auch beim Ein-

[1]) Berl. Ber. XV. 683.

dunsten dieser Lösungen, wenn die Säuren flüchtig sind, Dissociation eintritt, und also z. B. das salzsaure Salz aus der wässerigen Lösung nicht zu erhalten ist. Ich habe letzteres dadurch bekommen, dass ich in die ätherische Lösung der Base trockenes, salzsaures Gas einleitete: es scheidet sich dann das Salz als weisse, körnig krystallisirte Masse ab, die sich nicht vollständig in Wasser löst, sondern damit zusammengebracht unter sofortiger Dissociation o-Nitrochinolin abscheidet.

Ich will nun hier gleich erwähnen, dass die salzsauren Salze der isomeren meta- und para-Verbindungen leicht zu erhalten und gegenüber Wasser auch beständig sind, insofern m-Nitrochinolin durch dasselbe gar nicht und die para-Verbindung durch längeres Kochen mit Wasser nur theilweise zersetzt wird.

Dieses abweichende Verhalten des Orthonitrochinolins gegenüber seinen beiden Isomeren und die Differenz bezüglich der Beständigkeit der Salze zwischen meta- und und para-Verbindung kann natürlich nur durch die relative Stellung der Nitrogruppen gegenüber dem Stickstoff erklärt werden. Und zwar ergibt sich aus den obigen Thatsachen, dass der acidificirende Einfluss der Nitrogruppen am stärksten hervortritt, wenn sie sich dem Stickstoff gegenüber in der ortho-Stellung befindet, dass er etwas schwächer in der para-Stellung, am schwächsten aber in der meta-Stellung sich äussert.

Schon vor einiger Zeit hatte Claus[1]) bei seinen Studien über die Constitution des Benzols darauf aufmerksam gemacht, dass zwischen den ortho- und para-Verbindungen eine gewisse Verwandtschaft zu bemerken ist, während die meta-Verbindungen beiden gegenüber mehr eine Sonderstellung einnehmen: eine Thatsache, welche am besten durch die Diagonalformel zum Ausdruck kommt.

---

[1]) Berl. Ber. XV. 1405.

Eine Reihe ähnlicher Beobachtungen liegt in der chemischen Literatur vor. So fand Hoffmann,[1]) dass m-Nitranilin Halogenalkyle leicht addirt, die para-Verbindung schwerer und nur theilweise, die ortho-Verbindung gar nicht addirt. Kürzlich erschien auch, nachdem ich meine diesbezüglichen Versuche bereits abgeschlossen hatte, eine Abhandlung von Lellmann[2]), worin er seine Untersuchungen über die salzsauren Salze der Nitraniline mittheilte. Er kam dabei ebenfalls zu dem Resultate, welches er auch quantitativ nachwies, dass das o-Nitranilinchlorhydrat durch Wasser beinahe ganz, die p-Verbindung schwieriger und nur theilweise, das m-Nitranilinchlorhydrat beinahe gar nicht zersetzt werde.

Uebrigens ist dieser, durch die relative Stellung bedingte wechselnde Einfluss der Subitituenten des Benzols nicht nur den Nitrogruppen, sondern auch andern Rectea eigenthümlich. So beobachtete man, dass von den drei Xylolen Ortho- und Para-Derivat leicht durch verdünnte Salpetersäure in die resp. Toluylsäuren übergeführt werden, während Metaxylol bedeutend schwächer oxydirt wird. Von den drei Oxybenzoësäuren geben nur Para- und Ortho- mit Salzsäure bei höherer Temperatur Phenol, die Zersetzung der m-Oxybenzoësäure ist bis jetzt unter diesen Bedingungen nicht gelungen. Ortho- und Para-Bromnitrobenzol geben ebenso mit Ammoniak die resp. Nitraniline, während Ammoniak auf das m-Bromnitrobenzol nicht einwirkt.

Aehnliche Studien hat Ostwald[3]) in der Feltreihe, wo einfachere Bindungsverhältnisse existiren, angestellt. So fand er, dass durch die Einführung der Hydroxylgruppe an die Stelle von Wasserstoff in eine organische Säure die Affinitätsgrösse der letztern zunimmt, z. B. Glycol-

---

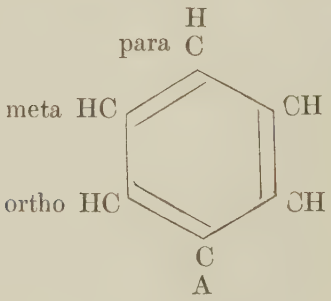
[1]) Jahresberichte f. Chem. 1864. 321.

[2]) Berl. Ber. XVII. 2719.

[3]) Journ. f. pr. Chem. 18, 328; 28, 449; 29, 385.

säure eine stärkere Säure ist als Essigsäure. Ganz ebenso ist es bei der Einführung der Hydroxylgruppe in die Propionsäure; jedoch ergibt sich in diesem Falle die interessante Thatsache, dass $\alpha$ Oxypropionsäure eine wesentlich höhere Affinitätsconstante aufweist, als die isomere $\beta$ Oxypropionsäure. Da nun die Constitution dieser Säuren mit völliger Sicherheit festgestellt ist, so muss man mit Ostwald annehmen, dass die grössere Entfernung der Hydroxylgruppe von der Carboxylgruppe in der $\beta$ Oxypropionsäure den Einfluss der erstern auf die letztere, die chemische Influenz verringert und somit die Affinitätsconstante im Vergleich mit der isomeren Säure herabdrückt. Von demselben Autor sind noch einige andere Fälle angeführt.

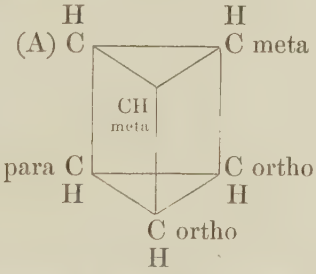
Wenn man nun die, wie man sieht, vielfach wahrscheinlich gemachte Hypothese annimmt, dass im Molecül einer chemischen Verbindung der gegenseitige Einfluss von zwei Atomen oder zwei Gruppen mit der Anzahl der zwischen beiden Atomen oder Gruppen liegenden Bindungen abnimmt, so gibt die Kekule'sche Benzolformel



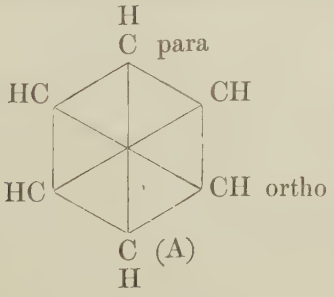

für die oben genannten Thatsachen absolut keine Erklärung, denn nach ihr ist der Parapunkt vermittelst zweier Kohlenstoffatome indirect mit dem orientirenden A Punkt verbunden, sollte also den geringsten

Einfluss auf den letzteren ausüben, was aber mit den angeführten Thatsachen im Widerspruch steht. Ferner sollten nach der Kekule'schen Benzolformel die meta-Verbindungen in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten zwischen den Ortho- und Paraverbindungen liegen, was wieder mit den thatsächlichen Beobachtungen nicht in Einklang zu bringen ist.

Die folgende Prismenformel trägt ebenfalls den gemachten Erfahrungen nicht Rechnung, da in derselben die Orthopunkte mit dem orientirenden A nur indirect vermittelst zweier Kohlenstoffatome in Verbindung stehen, während die Meta- und Parapunkte direct mit A verknüpft sind.




Die beste Erklärung für die angegebenen Beziehungen gibt entschieden die Diagonalformel von Claus, insofern die näheren Relationen zwischen dem orientirenden einerseits und den Ortho- und Para-Punkten anderseits durch directe Bindungen dargestellt sind und die angeführte Sonderstellung der meta-Verbindungen gegenüber den beiden Isomeren prägnant zum Ausdruck kommt.



## Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf o-Nitrochinolin:

### α Dinitrochinolin.

Dass das o-Nitrochinolin einer höhern Nitrirung fähig ist, liess sich wohl, da auch bei seiner Darstellung etwas α Dinitrochinolin auftrat, voraussehen; doch war es von Interesse zu erfahren, ob nicht etwa bei einer energischeren Nitrirung auch das von mir dargestellte β Dinitrochinolin entstünde; was auch, wenn wir bei höherer Temparatur keine Umlagerung der Gruppen annehmen, für die Constitution der letzteren Verbindungen entscheidend wäre.

Ich habe zu diesem Zwecke 5 gr. o-Nitrochinolin mit 50 gr. rauchender Salpetersäure und 50 gr. krystallisirter Schwefelsäure versetzt und am Rückflusskühler circa 6 Stunden erhitzt. Das Reactionsgemisch wurde dann nach dem Erkalten mit etwas Wasser verdünnt und mit einer conc. Natronlauge fractionirt gefällt: es fiel in noch stark saurer Lösung ein weisser flockiger Niederschlag, der nur aus α-Dinitrochinolin bestand, und bei weiterer Fällung schied sich in alkalischer Lösung ein flockiger Niederschlag von unverändertem o-Nitrochinolin aus. β-Dinitrochinolin hatte sich bei dieser Reaction nicht gebildet.

Die Verbrennung der ersten Fraction, die im offenen Rohr mit Kupferoxyd ausgeführt wurde, ergab folgende Resultate:

Aus 0.193 gr. Substanz erhielt ich:

0.350 gr. $CO_2$ = 49.74 % C.
0.050 gr. $H_2O$ = 2.88 % H.

Zur Stickstoffbestimmung wurde die Substanz mit Kupferoxyd in Kohlensäurestrom geglüht.

0.1850 gr. ergaben 30.25 Cbcm. Stickstoff. Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs wird in Gramm ausgedrückt nach der Formel:

$$G = \frac{V\ (h - w)}{760\ (1 + 0.00367\ t)} \cdot 0.0012562$$

V das beobachtete Volumen = 30.25 Cbcm.
h die Barometerhöhe = 741 Mm.
w Tension des Wasserdampfes bei $t^0$ = 10.804
t Temperatur 125.

Setzt man diese Werthe in obiger Gleichung ein, so erhält man:

0.0349 gr. $N_2$ = 18.86 %.

Den für die Formel $C_9H_5\ (NO_2)_2\ N$ berechneten Werthen gegenüber stellen sich die gefundenen Zahlen wie folgt:

| Gefunden | Berechnet |
|---|---|
| C 49.74 % | 49.33 % |
| H 2.88 % | 2.28 % |
| N 18.86 % | 19.18 % |

Das Plus von Kohlenstoff sowie der Mindergehalt von Stickstoff zeigen, dass die Substanz noch mit etwas Mononitrochinolin verunreinigt war, was natürlich bei der fractionirten Fällung schwer zu verhindern ist.

Der Körper ist vollkommen identisch mit der Verbindung, welche ich neben $\beta$ Dinitrochinolin beim Nitriren des Chinolins bei höherer Temperatur erhielt. Seine nähere Beschreibung erfolgt in einen der nächsten Kapitel.

## Oxydation des o-Nitrochinolins mit Kaliumpermanganat:

### Pyridindicarbonsäure.

Das Chinolin liefert, mit übermangansaurem Kali behandelt, immer Pyridindicarbonsäure, wie dies bereits S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[1]) und W. Königs[2]) zeigten. Später fand nun, wie schon erwähnt, Claus die interessante Thatsache, dass bei der Belastung des Pyridinringes z. B. mit Halogenalkylen die Oxydation in dem letzteren unter Bildung von Amidobenzoësäure vor sich geht. Es war nun von Interesse zu erfahren, wie sich das Chinolin, wenn sein Benzolring belastet ist, wie beim o-Nitrochinolin, bei der Oxydation verhalte.

Ich habe zu diesem Zwecke 10 gr. o-Nitrochinolin fein zerrieben und in einer geräumigen Porcellanschale mit viel heissem Wasser digerirt, darauf mit einer sehr verdünnten Lösung von berechneter Menge übermangansauren Kalis in kleinen Portionen unter häufigem Umrühren versetzt. Die Temperatur wurde zwischen 50—60° C. gehalten. Anfangs ging die Entfärbung des Kaliumpermanganats sehr rasch von Statten, später etwas langsamer, aber immerhin leichter und bei niedrigerer Temperatur als bei der Oxydation des Chinolins, bis endlich ein Moment eintrat, wo die Färbung selbst nach längerem Kochen nicht mehr verschwand. Hier unterbrach ich die Oxydation. Es waren für dieselbe im Ganzen 60 gr. des Oxydationsmittels verbraucht, welche Menge 10 Atomen

[1]) Berl. Ber. XII. 747.
[2]) Berl. Ber. XII. 983.

Sauerstoff entspricht, während zur Oxydation zu Pyridindicarbonsäure nur 9 Atome erfordert werden.

Nachdem das Reactionsgemisch noch so lange erhitzt war, bis sich der ausgeschiedene Braunstein geballt hatte, wurde derselbe abfiltrirt; und so erhielt ich eine schön hellgelb gefärbte Lösung, die schwach alkalisch reagirte; dieselbe wurde nun mit Salpetersäure neutralisirt, etwas eingedampft und hierauf mit salpetersaurem Blei versetzt.

Der ausgefallene, dicke, voluminöse, schwach hellgelb gefärbte Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das vom Schwefelblei getrennte Filtrat zur Krystallisation eingedampft; daraus fielen sehr bald gelb gefärbte compacte kurze büschelförmige Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle ziemlich farblos erhalten wurden; der Schmelzpunkt liegt bei 229—230° C. (uncorr.). Sie sind daher vollkommen identisch mit der Pyridindicarbonsäure, die ich durch Oxydation aus Chinolin erhielt.[1])

Die Nitrogruppe beeinflusst also die Oxydation nur insofern, als der Zerfall des Benzolringes rascher von Statten geht, als beim Chinolin selbst. Der Sauerstoff der Nitrogruppe scheint auch bei der Oxydation nicht mitzuwirken, sondern im Gegentheil deutet der Mehrverbrauch von Kaliumpermanganat darauf hin, dass sie selbst bei der Abspaltung Sauerstoff verbraucht.

Es liesse sich dies vielleicht folgendermassen erklären: Das Stickstoffdioxyd $NO_2$ bildet mit Wasser Salpetersäure und Stickoxyd, letzteres geht mit Sauerstoff in Stickstoffdioxyd über, welches wieder vom Wasser wie oben zer-

[1]) Ich habe für die gereinigte Pyridindicarbonsäure, die ich bei verschiedenen Reactionen erhielt, den Schmelzpunkt beim langsamen Erhitzen immer bei 229—230° C., beim schnellen Erhitzen bei 180° C. (uncorr.) gefunden. Die gewöhnlichen Angaben lauten alle auf 222—225° C.

setzt wird, und auf diese Weise wird die Nitrogruppe vollständig in Salpetersäure umgewandelt,

$$3\ NO_2 + H_2O = 2\ HNO_3 + NO,$$
$$NO + O = NO_2.$$

---

Zur Ueberführung des o-Nitrochinolins in das entsprechende Oxychinolin versuchte ich dasselbe mit schmelzendem Aetznatron zu behandeln; doch zeigte es sich gegen dies Reagens sehr beständig; selbst beim Erhitzen mit der fünffachen Menge Aetznatron, — dem etwas Wasser beigemischt war — auf 200° C., blieb die Nitroverbindung unverändert. Nur mit einem Ueberschuss von schmelzendem Kali bei höherer Temperatur scheint eine tief gehende Zersetzung eingetreten zu sein. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; dabei schieden sich rothbraune Flocken aus, die sich schon in geringem Ueberschuss der Säure wieder lösten. Dieses Produkt konnte ich jedoch nicht näher untersuchen, da es aus verschiedenen Lösungsmitteln immer nur schmierige Massen hinterliess.

## o-Amidochinolin.

$C_9\ H_6\ (NH_2)\ N.$

Da ich aus dem o-Nitrochinolin keine Additionsprodukte erhalten konnte, und da mir die andern Nitroprodukte noch nicht zu Gebote standen, so hoffte ich aus dem entsprechenden Amidochinolin, als stärkerer Base, solche Additionsderivate herstellen zu können, was mir denn auch zur Befriedigung gelang.

Zur Darstellung von o-Amidochinolin wiederholte ich die Reduction der Nitroverbindung nach den Angaben von Königs[1]) mittelst Zinn und Salzsäure. Doch ist diese Reductionsmethode nicht gerade zu empfehlen, da die Ausbeuten dabei sehr schlecht sind, und noch in kleiner Menge ein zweiter mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Körper entsteht. Offenbar ist die Reduction eine zu heftige, und es entsteht in Folge dessen theilweise ein höher hydrirtes Produkt. Und das ist um so natürlicher, als ja Königs[2]) und auch Wischnegradsky[3]) aus Chinolin durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure Di- und Tetrahydrochinolin dargestellt haben.

Die Ausbeute wird eine viel bessere, wenn man die genau berechnete Menge Zinnchlorür auf das in Salzsäure gelöste o-Nitrochinolin zur Einwirkung bringt, und zwar wird es am reinsten in ganz farblosen Blättchen nur durch Destillation mit Wasserdampf erhalten; bei allen Versuchen der Umkrystallisation aus Lösungsmitteln ergaben sich mehr oder weniger gefärbte Präparate.

Die reine Verbindung schmilzt nicht, wie Königs angibt, bei 71—72° C., sondern constant bei 67° C. (uncorr.), sie ist identisch mit dem Amidochinolin, welches Bedall und Fischer[4]) aus dem αChinophenol mit Chlorzinkammoniak erhielten.

Das o-Amidochinolin gibt mit Halogenalkylen: Jodmethyl, Bromäthyl, Benzylchlorid etc. sehr leicht Additionsprodukte: schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei mässigem Erhitzen auf 40—50° C. in zugeschmolzenen Röhren. Wird eine höhere Temperatur angewendet, so bilden sich immer Farbstoffe, die die Reinigung der Base sehr erschweren. Nach dem Oeffnen der Röhre wird die Krystall-

[1]) Ber. Berl. XII. 450.
[2]) Berl. Ber. XIV. 1852. Studium über Alkaloide.
[3]) Berl. Ber. XII. 1481. 2093. XIII. 2318.
[4]) Berl. Ber. XV. 684.

masse mit absolutem Aether, worin sie ganz unlöslich ist, einigemal gewaschen und dann aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

Das Jodmethyladditionsprodukt krystallisirt in feinen Nädelchen, die bei 175° C. schmelzen, das Benzylchloridamidochinolin (am leichtesten und reinsten zu erhalten), ebenfalls in büschelförmigen, etwas roth gefärbten Nadeln vom Schmp. 200—202° C.

Das nähere Studium dieser Additionsprodukte sowie ihr Verhalten gegen Oxydation hat, da ich mit meinen übrigen Arbeiten vollauf beschäftigt war, Hr. Kamner übernommen.

---

## Reduction des o-Nitrochinolins in alkalischer Lösung.

In der Erwartung, ein Azochinolin zu bekommen, versuchte ich das o-Nitrochinolin mit alkoholischer Alkalilösung zu behandeln. Ich verfuhr ganz so, wie es bei den entsprechenden Benzolderivaten üblich ist; doch musste ich nach einigen erfolglosen Versuchen die Arbeit aufgeben.

Anfangs, bei ganz schwacher Reduction, verharzte ein Theil des o-Nitrochinolins, während der weitaus grössere Theil ganz unverändert blieb.

Erst bei Zusatz von Zinkstaub zur alkoholischen Alkalilösung schien eine tiefgehende Veränderung eingetreten zu sein. Ich erhielt beim Ausziehen des Reactionsgemisches mit Aether einen rothbraunen, amorphen Körper, der sich leicht in Salzsäure löst und mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag giebt, den ich aber wegen der geringen Ausbeute nicht näher untersuchen konnte. Es scheint diese, bei den

Benzolverbindungen so erfolgreiche Methode zur Ueberführung der Nitrokörper in die entsprechenden Azoverbindungen, bei den mehrkernigen aromatischen Verbindungen nicht mit Erfolg anwendbar zu sein, da auch ganz ähnliche Versuche beim Naphtalin [1]) resultatlos blieben.

Ebenso negativ verliefen meine Versuche beim Glühen des o-Nitrochinolins mit einer grössern Menge Zinkstaub in einem an einem Ende offenen Rohr. Anfangs bei niedriger Temperatur sublimirt unverändertes o-Nitrochinolin hindurch; bei höherer Temperatur schied sich am kalten Ende der Röhre eine dunkel gefärbte dickliche Flüssigkeit ab, die ganz den Geruch nach Chinolin hatte.

---

## Meta-Nitrochinolin.

$C_9\ H_6\ (NO_2)\ N.$

Diese Verbindung wird, wie oben erwähnt, als salpetersaures Salz erhalten. Aus der wässerigen Lösung des letzteren fällt durch Natronlauge die freie Base in schönen seidenglänzenden Flocken aus.

Dieselbe ist im kochenden Wasser nur wenig löslich und krystallisirt aus dieser Lösung, ebenso wie aus der Lösung in Weingeist, in welchem sie beim Erwärmen leichter löslich ist, in äusserst feinen, glänzenden, langen, farblosen Nadeln, die sich zu einem papierartigen Filz zusammenpressen. Sie enthalten Krystallwasser, das sie über Schwefelsäure leicht abgeben. Die entwässerte Substanz sublimirt gut in feinen glänzenden Nadeln und schmilzt bei 72° C. (uncorr.).

[1]) Berl. Ber. III. 291, X. 772.

Die Ausbeute des m-Nitrochinolins wird um so grösser, je gleichmässiger und gelinder man die Temperatur bei der Nitrirung des Chinolins erhält.

Die Analyse, von Herrn Kamner ausgeführt, ergab folgende Resultate:

| Gefunden | Berechnet für $C_9 H_6 NO_2 N$ |
|---|---|
| C 61.95 % | 62.07 % |
| H 3.72 % | 3.45 % |
| N 15.36 % | 16.09 % |

Die weitere Untersuchung auch dieses Körpers hat Herr Kamner übernommen. Er fand, dass auch dieses Nitroderivat bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, wie ich es bei der ortho-Verbindung ausgeführt habe, ebenfalls Pyridindicarbonsäure vom Schmp. 229—230 liefert: Und damit ist also die Lagerung der Nitrogruppe im Benzolkern nachgewiesen.

Durch Reduction mit Zinnchlorür hat er ein m-Amidochinolin vom Schmp. 109—110° C. dargestellt, welches in seinen Eigenschaften vollkommen identisch ist mit dem β-Amidochinolin, erhalten von Riemerschmied[1]) aus β-Oxychinolin.

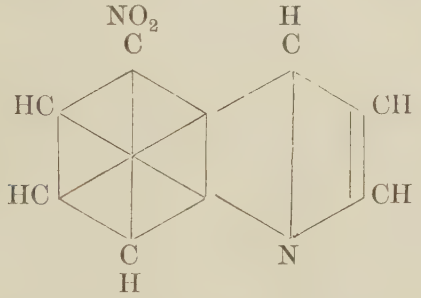
Da nun die Identität letzterer Verbindung mit meta-Oxychinolin,[2]) welches Skraup aus meta-Amidophenol gewann, festgestellt ist, so kommt diesem Nitrochinolin unzweifelhaft die meta-Stellung zu. Allerdings gibt es im Benzolkern des Chinolins zwei meta-Stellungen gegenüber dem Stickstoff, nämlich die Stellungen 2 und 4. Wenn nun auch ein streng experimenteller Nachweis bis jetzt nicht vorliegt, so ist doch die Annahme Skraup's sehr wahrscheinlich, dass aus den Meta-Anilinderivaten gewonnene Chinolinderivate überhaupt nicht eigentliche (?) Metaderivate sind, sondern vielmehr

[1]) Berl. Ber. XVI. 725.

[2]) Monatshefte f. Ch. III. 382.

solche, in welchen die substituirten Gruppen zum Stickstoff in der Stellung 4 sich befinden.

Es kommt daher dem Metanitrochinolin wahrscheinlich folgende Formel zu:




Gemäss dieser Constitution ist es auch eine viel stärkere Base wie das isomere o-Nitrochinolin; mit Säuren gibt es sehr leicht Salze, die gegen Wasser ganz beständig sind, dafür spricht auch sein Ausfallen als salpetersaures Salz aus dem Nitrirungsgemisch durch Natronlauge. Ebenso gibt es, wie Herr Kamner neuerdings gefunden hat, mit Halogenalkylen leicht Additionsprodukte. Durch starke Nitrirungsmittel lässt es sich theilweise in $\alpha$ Dinitrochinolin überführen.

## Para-Nitrochinolin.

$C_9\ H_6\ NO_2\ N$

Um auch dieses Nitroderivat in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen, habe ich es nach La Coste[1]) synthetisch dargestellt. Es wurden zu diesem Zweck in einem Zwei-Liter-Kolben 25 gr. p-Nitranilin mit 60 gr. Glycerin, 50 gr. conc. Schwefelsäure und 15 gr. Nitro-

[1]) Berl. Ber. XVI. 669.

benzol gemengt und nun langsam am Rückflusskühler erhitzt. Es stellte sich bald eine sehr heftige Reaction ein, wobei sich dicke Dämpfe entwickelten und das Nitrobenzol sich im Kühler ansammelte. Nachdem die Einwirkung vorüber war, wurde die Masse noch drei bis vier Stunden im Kochen erhalten, darauf mit Wasser stark verdünnt, und das unveränderte Nitrobenzol überdestillirt.

Die von dem nach längerem Stehen sich abscheidenden Harz getrennte Lösung wurde mit Natronlauge neutralisirt und mit erwärmtem Benzol ausgeschüttelt, aus welchem das Produkt in gelben, buschigen Nadeln krystallisirt. Zur Reinigung kann es aus siedendem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt werden.

Der Schmelzpunkt des durch Sublimation gereinigten Präparats ergab sich bei wiederholten Versuchen constant zu 163—164° C. (uncorr.); La Coste gibt denselben auf 149—150° C. an und findet merkwürdiger Weise auch denselben Schmelzpunkt bei seinem m-Dinitrochinolin.

Aus heissem Wasser wie aus verdünntem heissem Alkohol krystallisirt das p-Nitrochinolin in schönen, grossen, glänzenden Nadeln, die Krystallwasser enthalten, was La Coste auch übersehen zu haben scheint; sie verlieren dasselbe schon beim Liegen an der Luft, schneller über Schwefelsäure unter Einbüssung ihres Glanzes. Ich fand ferner, dass das entwässerte p-Nitrochinolin in Aether durchaus nicht so schwer, sondern vielmehr verhältnissmässig leicht löslich ist. —

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte ich es ebenfalls in Pyridindicarbonsäure vom Schmp. 229 bis 230° C. überführen.

Das salzsaure Salz erhielt ich als weisse, körnig krystallinische Masse durch Einleiten von salzsaurem Gas in die Benzollösung der Base; dasselbe ist gegen Wasser beständig, nur durch längeres Kochen wird es theilweise zersetzt.

Mit Halogenalkylen geht das p-Nitrochinolin leicht Verbindungen ein. Das Jodmethyladditionsprodukt, welches ich im zugeschmolzenen Rohr bei 100° C. erhalten, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, zu Büscheln vereinigten rothgelben Nadeln.

---

Vor Kurzem sind Claus und Muchall[1]) noch auf einem andern Weg zu einem Mononitrochinolin gelangt, das wahrscheinlich das zweite bisher unbekannte meta-Nitrochinolin darstellt. Es ist das nämlich das Produkt, welches bei der Sublimation der sogenannten Chinolsäure (Dioxynitrochinolin) erhalten wird. Schon Weidel[2]), der Entdecker dieses bei der Oxydation des Cinchonins mit Salpetersäure entstehenden Produktes, hat gefunden, dass dasselbe unter starker Verkohlung nur theilweise sublimirt. Das Sublimat, das so entsteht, ist aber nicht unveränderte Chinolsäure, sondern hat, wie Analysen und Dampfdichtebestimmung zeigten, die Zusammensetzung des Nitrochinolins. Das Sublimat bildet zolllange, glänzende, farblose Nadeln mit dem Schmp. 149° C. (uncorr.). Aus kochendem Wasser, in dem es übrigens nur wenig löslich ist, ebenso aus heissem Weingeist krystallisirt dieses Nitrochinolin in feinen glänzenden Nadeln, die den entsprechenden Krystallen des p-Nitrochinolins kaum gleichen, eher den Formen des beschriebenen Metanitrochinolins ähnlich sehen: Sie enthalten gleichfalls Krystallwasser und verwittern schnell über Schwefelsäure.

[1]) Berl. Ber. XVIII. 1250.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 173. 92.

## Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Chinolin bei höherer Temperatur.

Während bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Chinolin bei Wasserbad-Temperatur, hauptsächlich ortho- und meta-Nitrochinolin und in kleiner Menge $\alpha$-Dinitrochinolin entstehen, verhält sich das Chinolin bei Anwendung einer grössern Menge des erwähnten Nitrirungsgemisches und bei Erhitzen über freiem Feuer auf höhere Temperatur ganz anders, indem hauptsächlich zwei isomere Dinitrochinoline und nur noch etwas ortho-Nitrochinolin gebildet werden, die Menge des letzteren aber umsomehr abnimmt, je länger das Erhitzen fortgesetzt wird: Das meta-Nitrochinolin konnte ich unter diesen Umständen gar nicht mehr erhalten.

Das Verfahren, das ich nach mehrfachen Versuchen bei dieser Reaction einhielt, ist folgendes: Zu einem Gemisch von 500 gr. rauchender Salpetersäure und 500 gr. conc. Schwefelsäure werden 50 gr. Chinolin, in conc. Salpetersäure gelöst, langsam zugegossen und in einem eingeschliffenen Kolben mit grossem Rückflusskühler auf dem Luftbad ungefähr 30 Stunden lang so erhitzt, dass die Flüssigkeit in schwach wallendem Sieden erhalten bleibt. Anfangs entwickeln sich in grosser Menge rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd, die aber später immer mehr abnehmen. Die verflüchtigte Salpetersäure kann eventuell durch neue ersetzt werden; man beachte auch, dass die

Temperatur nie so hoch steige, dass sich Dämpfe von Schwefelsäure entwickeln.

Nach dem Erkalten bleibt das Reactionsgemisch, auch nachdem es einige Tage gestanden, vollkommen flüssig; es scheidet sich gar nichts Festes aus.

Die Trennung der darin enthaltenen Produkte kann nun in der Weise geschehen, dass man die Lösung mit der sechs- bis achtfachen Menge Wasser versetzt: dabei fällt ein aus schönen feinen weissen Nädelchen bestehender Niederschlag von α Dinitrochinolin aus, identisch mit dem bei Wasserbadtemperatur erhaltenen, während das β Dinitrochinolin und auch die Orthonitroverbindung in Lösung bleiben. Aus dem Filtrate, welches man zweckmässig etwas einengt, kann man nun die 2 letzteren Derivate mittelst starker Natronlauge fraktionirt fällen. — Doch ist es eine einfachere, und ebenso scharfe Methode, gleich die fractionirte Fällung mit Natron anzuwenden: Bei dieser fällt auch zuerst in noch stark saurer Lösung die α Verbindung vollständig erst beim Erkalten der heiss gewordenen Lösung, dann folgt aus dem bis zu einem gewissen Grade weiter abgestumpften Filtrate die Fällung des β Dinitrochinolins, und erst nach vollständigem Neutralisiren mit Natron fällt das o-Nitrochinolin heraus. Bei einiger Uebung ist es nicht schwer, die richtigen Punkte der fraktionirten Abstumpfung zu treffen, so dass man die einzelnen Verbindungen gleich rein erhält; ist ja doch zwischen dem Grade der Acidität, bei welchem die α Verbindung und demjenigen, bei welchem die β Verbindung ausfällt, ein ziemlich grosser Spielraum. Sollte sich jedoch trotzdem bei der ersten Fällung auch etwas β Dinitrochinolin ausgeschieden haben, so gelingt die Trennung sehr einfach mit heissem Alkohol, in welchem die β Verbindung um vieles leichter löslich ist, als die α Verbindung, daher sich erstere immer in der Mutterlauge befinden wird.

Ich habe in der Regel Ausbeuten von 20 % α Di-

nitrochinolin und 22 % β Dinitrochinolin des angewandten Chinolins erhalten.

Noch ist zu bemerken, dass beim Versetzen des Reactionsgemisches mit Natronlauge stellenweise eine rothe Färbung auftritt, die aber beim Umschütteln der Lösung gleich wieder verschwindet; sie rührt davon her, dass sich die Dinitrochinoline in Natronlauge mit rother Farbe etwas lösen.

---

## α Dinitrochinolin

$C_9\ H_5\ (NO_2)_2\ N.$

Die erste auf Zusatz von Natron ausfallende Fraction, welche beim richtigen Arbeiten ausschliesslich aus dieser Verbindung besteht, wird nach gutem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol, in welchem sie nur schwierig in der Siedehitze löslich ist, umkrystallisirt. Sie fällt aus diesem Lösungsmittel sofort beim Erkalten in feinen weissen filzigen Nädelchen, die einen Stich ins gelbliche haben, aus. Der Schmp. ist constant bei 182—183° C. (uncorr.).

Das α Dinitrochinolin ist in Benzol, Petroleumäther unlöslich, schwer löslich und nur theilweise in kochendem Wasser und verdünnten Säuren; von kochendem Alkohol wird es leichter, von Chloroform und conc. Säuren sehr leicht aufgenommen.

Es krystallisirt ohne Krystallwasser und sublimirt unzersetzt in langen farblosen glänzenden Nadeln. Von Natronlauge wird es mit intensiv rother Färbung beim Erwärmen aufgelöst; doch erleidet es dabei eine Veränderung. Aus dieser Lösung fällen nämlich Säuren bräunliche Flocken aus, die sich aber im geringsten Ueberschuss der Säure wieder lösen, bisher konnte ich diese Verbindung jedoch nicht in krystallisirte Form überführen.

Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

0.2068 gr. Substanz ergaben:
0.3743 gr. $CO_2$ = 49.36% C.
0.0480 gr. $H_2O$ = 2.56% H.

Die Stickstoffbestimmung ergab:
für 0.2502 gr. Substanz
bei 15.2° C. und 737 mm. B. 41.75 ccm. N = 18.9% N.

| Gefunden: | Berechnet für $C_9 H_5 (NO_2)_2$ N: |
|---|---|
| C = 49.36% | 49.33% |
| H = 2.56% | 2.28% |
| N = 18.90% | 19.18% |

Behufs Ueberführung in die entsprechende Oxyverbindung versuchte ich das α Dinitrochinolin mit sehr stark conc. Kalilauge zu behandeln; doch ist die Reaction hiebei eine zu stürmische und es tritt eine tiefgehende Zersetzung ein: Beim Eintragen in das erwärmte Kali verpufft es heftig unter Feuererscheinung und unter Entwicklung eines deutlichen Geruchs nach Ammoniak. Die Schmelze enthält beträchtliche Mengen von Cyankalium und lässt beim Versetzen mit Säure, unter Blausäureentwicklung, einen schmutzig braunen Niederschlag fallen, der wegen seiner geringen Ausbeute und schwierigen Reinigung noch nicht weiter untersucht werden konnte.

---

## Oxydation des α Dinitrochinolins mit Kaliumpermanganat.

Ueber die Stellung der beiden Nitrogruppen im Chinolin musste wohl vor Allem eine Oxydation des α Dinitrochinolins Aufschluss geben: Denn sind die Nitrogruppen am Benzolkern angelagert, so muss bei der Oxydation

Pyridindicarbonsäure, wie dies auch beim Mononitrochinolin der Fall ist, entstehen, befinden sie sich aber im Pyridinring, so ist eine nitrirte Pyridindicarbonsäure zu erwarten.

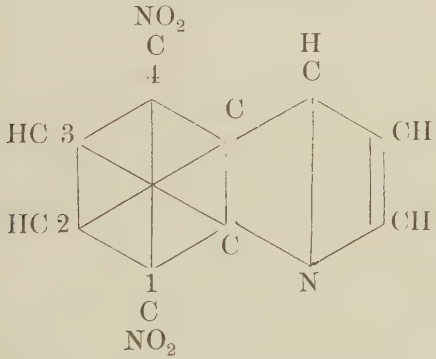
Ich bekam nun die erstere, und somit ist nachgewiesen, dass beide Nitrogruppen im Benzolkern sich befinden; damit stimmt auch die Darstellung der αVerbindung aus ortho- und meta-Nitrochinolin, deren Nitrogruppen erwiesenermassen ebenfalls im Benzolkern sich befinden.

Das Verfahren bei der Oxydation war ähnlich wie bei der Oxidation des Orthonitrochinolin beschrieben: Zu 5 gr. fein vertheilter und mit viel warmem Wasser aufgeschlemmter Substanz wurde eine stark verdünnte, titrirte Lösung von übermangansaurem Kali successive zugesetzt, bis die violette Färbung des Oxydationsmittels nach längerem Kochen nicht mehr verschwand. Dieser kleine Ueberschuss von Kaliumpermanganat wurde durch Zusatz von etwas Base wieder verbraucht. Da während der Operation die Krystalle der Nitroverbindung immer auf der Oberfläche der Lösung schwimmen, ist zu beachten, dass sie vom ausfallenden Braunstein nicht eingehüllt werden, es ist daher ein fortwährendes Rühren erforderlich.

Es wurden im Ganzen auf je 5 gr. des Dinitrochinolins 24 gr. Kaliumpermanganat verbraucht, ein Quantum, welches allerdings etwas mehr als 9 Sauerstoffatomen entspricht; doch ist dieser Ueberschuss durch die beim o-Nitrochinolin angestellten Betrachtungen erklärlich. Die Isolirung der Pyridindicarbonsäure aus dem Reactionsgemisch wurde, wie oben ausführlich beschrieben, durchgeführt. Als Nebenprodukte traten noch auf Ammoniak, Kohlensäure und etwas Oxalsäure. Letztere wurde vor dem Ausfällen der Pyridindicarbonsäure mittelst Calciumnitrat entfernt. Die erhaltene Pyridindicarbonsäure krystallisirte in schwach gelblichen klinorhombischen Kryställchen vom Schmp.

229—230° C., war also mit der, bei den früheren Versuchen erhaltenen Säure vollkommen identisch.

Nachdem durch diese Oxydation nachgewiesen ist, dass die beiden Nitrogruppen im Benzolkern angelagert sind, lässt sich auch hier ihre relative Stellung aus den vorerwähnten Reactionen des ortho- und meta-Nitrochinolins mit ziemlicher Sicherheit bestimmen. Insofern nämlich beide Mononitroverbindungen, in denen die Nitrogruppen die Stellung 1 resp. 4 einnehmen, durch höhere Nitrirung in dasselbe α Dinitrochinolin übergehen, so müssen sich consequenter Weise in demselben die Nitrogruppen — wenn wir bei höherer Temperatur keine Umlagerung derselben annehmen wollen, und dazu liegt kein Grund vor — in der Stellung 1 und 4 befinden. Die Formel des α Dinitrochinolins wäre sonach folgende:




Es scheint also, dass beim Chinolin diejenigen zwei Wasserstoffatome (1 und 4) am reactionsfähigsten sind, welche mit ihren Kohlenstoffatomen direct mit den für beide Ringe des Chinolins gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen verbunden sind. Dafür spricht bei der Nitrirung des Chinolins das gleichzeitige Auftreten von ortho- und meta-Mononitrochinolin und α Dinitrochinolin, ebenso das gleichzeitige Entstehen von ortho- (1) und meta-(4) Chinolinsulfosäure beim Erhitzen des Chinolins mit rauchender Schwefelsäure.

## Salzsaures α Dinitrochinolin.

Die Dinitroverbindung hat schon einen so säureähnlichen Charakter, dass sie mit Säuren nur sehr schwer Salze zu bilden vermag, und dass diese auch nur sehr unbeständig sind.

Das salzsaure Salz erhielt ich aus der Chloroformlösung der Base durch Einleiten von trockenem salzsaurem Gas als weisse krystallinische Ausscheidung, die im trockenen Zustand schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure abgibt, und bei 100° C. dieselbe vollständig verliert. Auch beim Zusammenkommen mit Wasser scheidet sich sofort freies Dinitrochinolin ab. Eine Chlorbestimmung war unter diesen Umständen nicht gut möglich.

## Platindoppelsalz des α Dinitrochinolins

$$[C_9\ H_5\ (NO_2)_2\ N.HCl]_2.PtCl_4.$$

Dieses Doppelsalz ist etwas beständiger; es fällt aus der Lösung der Base in conc. Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid in Form von hellgelben, kleinen Kryställchen aus. Das Doppelsalz wird durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt; beim Erhitzen schmilzt es unregelmässig zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. Krystallwasser enthält die Verbindung nicht.

Zur Platinbestimmung wurden 0.294 gr. Substanz bis zum constanten Gewicht geglüht. Das Gewicht des Rückstandes betrug 0.0675 gr., einem Platingehalt von 22.96 % entsprechend. Für obige Formel berechnen sich 23.19 % Pt.

| Gefunden | Berechnet |
|---|---|
| Pt. 22.96 % | 23.19 % |

Die Versuche, eine höhere Nitrirung des α Dinitrochinolins im offenen Gefässe zu erzielen, führten zu keinem Resultate: Zuerst brachte ich die krystallisirte Dinitroverbindung mit rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure zusammen und erhitzte sie am Rückflusskühler einige Stunden lang; doch blieb sie dabei ganz unverändert. Später wandte ich auch krystallisirte Schwefelsäure an, doch ebenso erfolglos, denn selbst nach tagelangem Kochen konnte am α Dinitrochinolin keine Veränderung wahrgenommen werden.

---

## α Diamidochinolin

$C_9\ H_5\ (NH_2)_2\ N.$

Die bei den Mononitrochinolinen gemachte Erfahrung, dass Zinn und Salzsäure ein zu heftiges und oft weiterführendes Reductionsmittel bilden, veranlassten mich, auch bei den Dinitrochinolinen gleich die berechnete Menge von Zinnchlorür zur Reduction anzuwenden: eine Methode, welche zunächst bei der gleichzeitigen Reduction der beiden Nitrogruppen von Erfolg begleitet war.

Zur Darstellung des α Diamidochinolins trägt man die salzsaure Lösung der Nitroverbindung (5 gr.) in die frisch bereitete salzsaure Lösung der zur Reduction nöthigen Menge (17 gr.) Zinn ein. Es entsteht dabei unter Erwärmung zuerst eine tiefdunkle Färbung, die aber beim Schütteln schnell in eine hellgelbe Farbe übergeht. Das umgekehrte Verfahren, nämlich das Versetzen der α Dinitrochinolin-Lösung mit Zinnchlorür, ist nicht zu empfehlen, da hiebei merkwürdiger Weise immer eine tiefdunkle Färbung auftritt, die nicht mehr verschwindet und auch die Ausbeute an Diamidoverbindung verringert. Zur Beendigung der Reaction erhitzt man die Lösung noch etwas bei möglichst mässiger Temperatur (beim längeren Kochen der

Lösung entstehen braune schmierige Produkte) und dampft sie dann vorsichtig auf dem Wasserbad ein. Sobald dieselbe eine bestimmte Concentration erreicht hat, scheiden sich beim Erkalten schöne hellgelbe Nadeln eines Zinndoppelsalzes aus, welches man am besten von der Mutterlauge getrennt verarbeitet. Dasselbe wird in heissem Wasser gelöst und durch die Lösung ein andauernder Strom von Schwefelwasserstoff hindurch geleitet. Die abfiltrirte, intensiv gelbe Lösung enthält aber kein salzsaures Salz, sondern ebenfalls noch ein Zinndoppelsalz, woraus das Zinn durch Schwefelwasserstoff nicht entfernt werden kann; dieselbe wird auf dem Wasserbad vorsichtig eingeengt bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff vollständig verschwunden ist, dann mit einer überschüssigen Menge conc. Natronlauge versetzt und mit Aether einige Mal ausgeschüttelt. Aus letzterem fällt das α Diamidochinolin immer in gelblich gefärbten, dicken Nadeln aus, die auch durch Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht farblos hervorgehen; Alkohol, in welchem sich die Substanz ausserordentlich leicht löst, ist dazu am wenigsten geeignet, da man immer dunkel gefärbte Präparate erhält.

Mit Wasserdämpfen ist das α Diamidochinolin nicht flüchtig; ebenso kann es nicht unzersetzt sublimirt werden. Seinen Schmelzpunkt fand ich bei 156° C. (uncorr.). Aus den eben angeführten Gründen konnte ich keine genau stimmende Verbrennung von der Base selbst ausführen, die Analyse des Platindoppelsalzes dagegen, welches man sehr leicht rein erhält, gab günstige Resultate.

0.2721 gr. Substanz ergaben.
0.2960 gr. $CO_2$ = 29.65 % C.
0.0750 gr. $H_2O$ = 3.05 % H.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel:

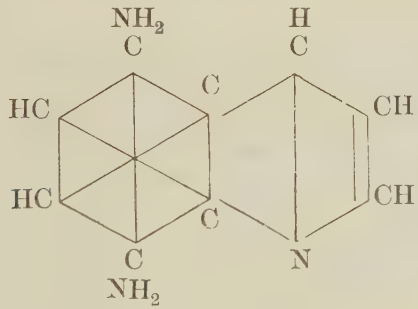
$$[C_9 H_5 (NH_2)_2 N.HCl]_2 Pt Cl_4$$

sehr gut überein.

0.229 gr. Substanz gaben
0.0625 gr. Pt = 27.28 % Pt.

| Gefunden | Berechnet |
|---|---|
| C 29.65 % | 29.58 % |
| H 3.05 % | 2.73 % |
| Pt 27.28 % | 27.00 % |

Es wurden also bei dieser Reaction beide Nitrogruppen reducirt; mein Bestreben, die Reduction nur auf eine Nitrogruppe zu beschränken, um ein Nitroamidochinolin zu bekommen, blieb erfolglos, indem ich bei Anwendung der hiezu nöthigen Menge Zinnchlorür neben viel harzigen und humusartigen Produkten immer nur die Diamidoverbindung erhielt. Derselben kommt der Structur des α Dinitrochinolin zufolge die Formel:




zu.

---

## Salzsaures Salz des α Diamidochinolins.

$C_9 H_5 (NH_2)_2 N. 2 H Cl.$

Das salzsaure Salz dieser Base kann aus der alkoholisch ätherischen Lösung derselben durch conc. Salzsäure in Form eines dicken Niederschlages gefällt werden, doch erhält man es besser, wenn man die Base in conc. Salz-

säure löst; aus dieser krystallisirt das salzsaure α Diamidochinolin nach kurzer Zeit in schönen glänzenden grün gefärbten Nädelchen, die oft auch Fluorescenz besitzen. In Wasser lösen sich die Krystalle sehr leicht zu einer intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit; beim Erhitzen bräunt sich das Salz bei 220° C. und schmilzt constant bei 261° C. zu einer dunklen Flüssigkeit. Es krystallisirt wasserfrei und enthält einer Chlorbestimmung zufolge 2 Mol. Salzsäure auf ein Molekül der Base.

0.1885 gr. Substanz lieferten
0.2312 gr. Ag Cl = 30.33% Cl.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| Cl 30.33% | 30.60% |

---

## Platindoppelsalz des α Diamidochinolins.

$[C_9 H_5 (NH_2)_2 N . H Cl]_2 . Pt Cl_4$.

Diese Verbindung erhält man aus der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure durch fraktionirte Fällung mit Platinchlorid in der zweiten Fraktion rein in Form von dunkelrothen Krystallnadeln. Das Doppelsalz ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in kochender Salzsäure ist es leicht löslich. Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat: 0.2290 gr. trockene Substanz, bis zum constanten Gewicht geglüht, hinterliessen 0.0625 gr. Pt, entsprechend 27.28%, während die oben gegebene Formel 27.00% Pt verlangt.

| Gefunden: | Berechnet für $[C_9 H_5 (NH_2)_2 N . H Cl]_2 . Pt Cl_4$: |
|---|---|
| Pt 27.28% | 27%. |

Uebrigens scheint sich unter gewissen Umständen noch ein anderes Platindoppelsalz zu bilden, welches der

Formel: $C_9 H_5 (NH_2)_2 N . 2 H Cl . Pt Cl_4$ entspricht. Ich habe nämlich bei der Platinbestimmung eines aus sehr concentrirter überschüssiger Salzsäure erhaltenen Doppelsalzes 35% Platin gefunden, während dieser Zusammensetzung 34.59% Pt entsprechen.

---

## Reduction des α Dinitrochinolins mit Schwefelammonium.

Da mir eine partielle Reduction der Dinitroverbindung mit Zinnchlorür nicht gelang, versuchte ich dieselbe mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Ammoniaklösung. Ich löste zu diesem Zwecke etwas α Dinitrochinolin in heissem Alkohol auf und setzte concentrirtes Ammoniak zu. Dabei färbte sich die Lösung sofort dunkelroth, wurde aber beim Einleiten von Schwefelwasserstoff immer dunkler und sehr bald ganz schwarz. Dieses Reactionsprodukt wurde nun auf verschiedene Weise weiter behandelt, doch bekam ich dabei bemerkenswerther Weise immer nur schwefelhaltige Körper in Pulverform, die sich auch nicht weiter reinigen liessen. Es scheint also, dass hier eine $NO_2$ Gruppe gegen S H oder S ausgetauscht wird, — übrigens steht dieses Beispiel nicht vereinzelt da, da man einen ähnlichen Vorgang auch beim Orthodinitrochlorbenzol beobachtet hat.

---

## β Dinitrochinolin.

$C_9 H_5 (NO_2)_2 N.$

Diese Verbindung, welche nach der oben beschriebenen Weise aus dem Nitrirungsgemisch als zweite Fraction

gewonnen wird, ist in kochendem Wasser und verdünnten Säuren leichter löslich, als die α Verbindung; sie wird von heissem Alkohol und Chloroform sehr leicht aufgenommen, ist dagegen in Aether und Benzol nur wenig löslich. Man erhält sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol in mikroskopisch kleinen, blendend weissen Nädelchen, die meist zu netzförmig aggregirten Klümpchen zusammengeballt sind. Dieselben bilden nach dem Trocknen eine sich fettig anfühlende Masse, welche bei 133—134° C. (uncorr.) constant schmilzt. Dieselbe ist im Gegensatz zur α Verbindung nicht unzersetzt sublimirbar.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I.

0.3990 gr. Substanz gaben
0.7185 gr. $CO_2$ = 49.12 % C.
0.1010 gr. $H_2O$ = 2.80 % H.

II.

0.2015 gr. Substanz gaben
0.3633 gr. $CO_2$ = 49.17 % C.
0.0455 gr. $H_2O$ = 2.51 % H.

III.

0.3180 gr. Substanz gaben bei 18° C. und 733 mm. B.
53.2 Ccm N = 18.79 % N.

| | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 49.12 % | 49.17 % | 49.33 % |
| H | 2.80 % | 2.51 % | 2.28 % |
| N | 18.79 % | — | 19.18 %. |

In heissen Alkalien löst sich die β Verbindung mit dunkelrother Farbe auf. Doch erleidet sie dabei ebenso wie die α Verbindung eine Veränderung, indem verdünnte Säuren aus der alkalischen Lösung einen ganz andern

Körper ausscheiden, der sich aber nicht in reiner Form gewinnen liess.

Die Versuche zur Ueberführung in die entsprechende Oxyverbindung mittelst sehr stark conc. Kali scheiterten ebenso, wie die mit α Dinitrochinolin. Allerdings ist hier die Reaction keine so heftige, und es tritt auch keine Verpuffung ein, wie bei der letzteren Verbindung; doch scheint die Zersetzung immerhin auch hier eine tiefgehende zu sein; es entwickelt sich auch Ammoniak und die Schmelze enthält viel Cyankalium.

Das β Dinitrochinolin lässt sich auch nicht im offenen Gefässe höher nitriren. Selbst nach tagelangem Kochen mit einer reichlichen Menge eines Gemisches conc. rauch. Salpetersäure und krystallisirter Schwefelsäure blieb es unverändert, und ich konnte es wieder quantitativ zurückgewinnen.

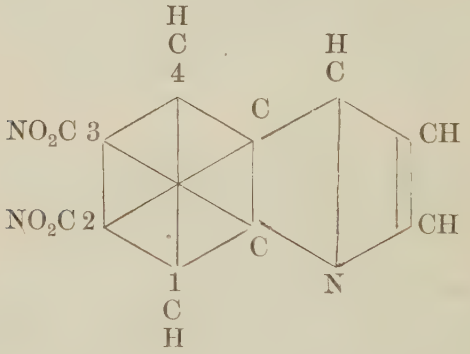
## Oxydation des β Dinitrochinolins.

Die Oxydation wurde hier ebenso wie bei der α Verbindung mit der berechneten Menge von Kaliumpermanganat ausgeführt. Zu 5 gr. β Dinitrochinolin verbrauchte ich wie dort 24 gr. des Oxydationsmittels, und es resultirte wieder in Hauptmenge die Pyridindicarbonsäure vom Schmp. 229—230° C., ganz identisch mit der bei der α Verbindung erhaltenen Säure.

Zu bemerken ist noch, dass die Oxydation hier etwas langsamer vor sich geht und eine höhere Temperatur erfordert: Als Nebenprodukte traten Kohlensäure, Ammoniak und etwas Oxalsäure auf.

Durch diese Reaction ist also nachgewiesen, dass auch das β Dinitrochinolin beide Nitrogruppen am Benzolkern gebunden enthält.

Die relative Stellung der beiden Nitrogruppen lässt sich, wenn man die Constitution und das Verhalten der übrigen Nitrochinoline in Betracht zieht, unschwer mit grosser Wahrscheinlichkeit bestimmen. Da nämlich sowohl aus dem ortho- als auch aus dem meta-Nitrochinolin, in welchen die Nitrogruppen die Stellung 1 oder 4 einnehmen, also an den endständigen Kohlenstoffatomen sitzen, durch höhere Nitrirung immer α Dinitrochinolin (1 und 4) und niemals die β Verbindung entsteht, so ist man berechtigt anzunehmen, dass in letzterer keine der beiden Nitrogruppen die Stellung 1 oder 4 occupirt, dass dieselben daher nur in der Stellung 2 und 3 sich befinden können. Es käme danach dem β Dinitrochinolin die Formel zu:




## Salzsaures β Dinitrochinolin.

Das β Dinitrochinolin scheint im Allgemeinen etwas basischere Eigenschaften zu haben, als die α Verbindung, was auch die oben aufgestellte Formel zulässt: dafür spricht auch seine leichtere Löslichkeit in verdünnten Säuren und die geringere Heftigkeit der Reaction, wenn man es mit Alkalien zusammenbringt. Das salzsaure Salz erhält man aus der Lösung der Base in Aether oder Chloroform durch Einleiten von trockenem salzsaurem

Gas in Form von schönen gelben Krystallnädelchen, die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert bleiben, aber allerdings beim Zusammenkommen mit Wasser ebenfalls dissociiren und beim Erhitzen auf 100° C. ihre Salzsäure vollständig abgeben.

---

### Platindoppelsalz des β Dinitrochinolins.

$[C_9 H_5 (NO_2)_2 N. HCl]_2 . PtCl_4$.

Dieses Doppelsalz fällt sofort in glänzenden hellgelben Blättchen aus, wenn eine concentrirte salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt wird.

Die Verbindung wird von vielem Wasser und Alkohol zersetzt, doch wird sie von Aether nicht angegriffen. Sie krystallisirt wasserfrei.

Zur Platinbestimmung wurden 0.2523 gr. Substanz bis zum constanten Gewicht geglüht. Das Gewicht des Rückstandes betrug 0.0582 gr., welches einem Platingehalt von 23.05 % entspricht, während die obige Formel 23.19 % Pl. verlangt.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| Pt. | 23.05 %. | 23.19 %. |

---

## β Diamidochinolin.

$C_9 H_5 (NH_2)_2 N$.

Die Reduction des β Dinitrochinolin wurde ebenso, wie die der α Verbindung, mit der berechneten Menge Zinnchlorür ausgeführt. Es wurden dabei ebenfalls beide Nitrogruppen zu gleicher Zeit reducirt.

Das dabei entstandene β Diamidochinolin gibt mit Zinn-

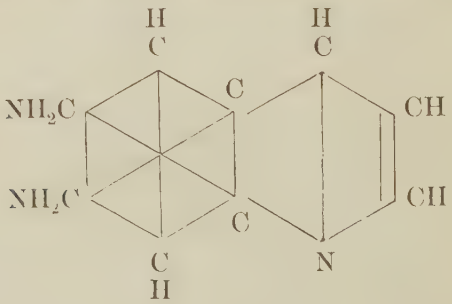
chlorid ein Zinndoppelsalz, welches auch durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzbar ist; man muss es daher, um die Base zu gewinnen, mit starker Natronlauge versetzen und mit Aether, worin die Base löslich ist, ausschütteln. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol fällt sie je nach der Concentration der Lösung in kleinen gelben Nädelchen oder Blättchen vom Schmp. 162—163° C. (uncorr.) aus. Sie erleidet an der Luft und in ihren Lösungen weniger leicht Veränderung, als die entsprechende α Verbindung, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroin und Chloroform. Sie sublimirt nicht und ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die Verbrennung ergab folgende Werthe:

0.1998 gr. Substanz gaben:
0.4949 gr. $CO_2$ = 67.51 % C.
0.1080 gr. $H_2O$ = 6.00 % H.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| C | 67.51 % | 67.92 % |
| H | 6.00 % | 5.66 %. |

Gemäss der für das β Dinitrochinolin aufgestellten Formel käme der Diamidoverbindung die Formel zu:



## Platindoppelsalz des β Diamidochinolins.

$[C_9 H_5 (NH_2)_2 N. HCl]_2. PtCl_4.$

Dieses Doppelsalz lässt sich nicht, wie das des isomeren α Diamidochinolins, aus der Lösung in Salzsäure gewinnen, denn es erleidet durch Wasser eine Veränderung, indem der anfänglich gelb flockig ausfallende Niederschlag sich bald bräunt und beim längern Verweilen in der Lösung, offenbar durch Oxydation, ganz schwarz wird.

Doch kann man es gut erhalten, wenn die ätherisch-alkoholische Lösung der Base mit der eben nothwendigen Menge von salzsaurer Platinchloridlösung fractionirt gefällt wird; man erhält dann das Doppelsalz in der zweiten Fraction als hellgelbes Krystallpulver, das mit Aether-Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden kann. Erhitzt schmilzt es sehr unregelmässig und wird schon theilweise bei 120° C. zersetzt, ebenso wird es von Wasser leicht zerlegt.

Zur Analyse wurden 0.2095 gr. Substanz bis zum constanten Gewicht geglüht, der Rückstand betrug 0.0567 gr., was einem Platingehalt von 27.06 % entspricht, während die obige Formel 27 % Pl. erfordert.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| Pt | 27.06 % | 27.00 %. |

## Salzsaures Salz des β Diamidochinolins.

$C_9 H_5 (NH_2)_2 N. 2 HCl.$

Dasselbe wird durch Einleiten von trockenem salzsaurem Gas in die Benzollösung der Base oder durch Lösen derselben in conc. Salzsäure erhalten. Es krystallisirt aus dieser Lösung immer in dunkelgefärbten compacten gekrümmten Nadeln, die erhitzt bei 275° C. er-

weichen und bei 290° C. unter Zersetzung zu einer tief dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Das Salz ist in Wasser mit gelber Farbe löslich und sublimirt zu geringem Theil beim Erhitzen; es enthält ebenfalls wie die isomere α Verbindung zwei Mol. Säure auf ein Mol. der Base.

0.3235 gr. Substanz ergaben
0.3952 gr. AgCl = 30.21 % Cl.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| Cl. 30.21 % | 30.60 %. |

---

Mit der Darstellung der Dinitroverbindungen scheint die Grenze der Nitrirung für das Chinolin erreicht zu sein; wenigstens ist es mir, wie schon erwähnt, nicht gelungen, bei verschiedenen dahin abzielenden Versuchen ein höher nitrirtes Derivat zu erhalten.

Sehr bemerkenswerth ist noch, dass bei den bisher bekannten und von mir dargestellten Nitro- und Amidoderivaten des Chinolins die entsprechenden Gruppen sich immer im Benzolkern befinden und eine Einführung derselben in den Pyridinkern nicht gelungen ist.

Damit steht dann auch die Thatsache im Einklang, dass von dem Pyridin selbst Nitro- und Amidoderivate bisher nicht dargestellt worden sind.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Ad. Claus ausgeführt.

Ich ergreife mit Freude die Gelegenheit, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolf Claus, sowie Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1885.

Theodor Kramer.